

Aqueous coating composition, used as leveling and insulating material for coating floors, contains epoxy resin, water-dilutable hardener, fillers, open time extenders, rheology additives and water

Patent Number : DE19954828

International patents classification : C09D-163/00 C09D-163/02 C04B-026/14 C08L-063/00 C09D-005/02 C09D-005/03 C09D-005/25 C09D-191/06

• Abstract :

DE19954828 A NOVELTY - Aqueous coating compositions containing Bisphenol A/F epoxy resin, water-dilutable epoxy resin hardener, fillers, wax-based open time extenders, rheology additives, water and optional other additives.

DETAILED DESCRIPTION - Aqueous coating compositions (I) contains:

- (A) 5.0-50.0 wt% epoxy resin obtained by reacting Bisphenol A and/or F with epichlorohydrin;
- (B) 5.0-55.0 wt% water-dilutable epoxy resin hardener;
- (C) 10.0-80.0 wt% fillers;
- (D) 0.1-5.0 wt% wax-based open time extenders;
- (E) 0.1-5.0 wt% rheology additives;
- (F) 1.0-20.0 wt% water; and
- (G) 0-70 wt% other additives and/or processing aids.

USE - Leveling and insulating materials (claimed) for floor coating materials for use on concrete, wood and other substrates.

ADVANTAGE - Solvent-free, self-flowing leveling and insulating materials with better usage properties than prior-art materials, e.g. minimal separation of fillers (any sedimented sand etc. is easily stirred in), better chemical resistance, high film thickness with sand as filler and good miscibility/compatibility with free amines (for special properties). (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE19954828 A1 20010517 DW2001-48 C09D-163/00 12p * AP: 1999DE-1054828 19991113
 WO200136550 A1 20010525 DW2001-48 C09D-163/02 Ger AP: 2000WO-EP10887 20001104 DSNW: CA JP US DSRW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR EP1238028 A1 20020911 DW2002-67 C09D-163/02 Ger FD: Based on WO200136550 AP: 2000EP-0977485 20001104;
 2000WO-EP10887 20001104 DSR: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR JP2003514948 W 20030422 DW2003-36 C09D-163/02 34p FD: Based on WO200136550 AP: 2000WO-EP10887 20001104;
 2001JP-0539031 20001104
Priority n° : 1999DE-1054828 19991113
Covered countries : 29
Publications count : 4

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (COGN-) COGNIS DEUT GMBH (COGN-) COGNIS DEUT GMBH & CO KG
Inventor(s) : FOGLIANISI V; HOEFER R; HRZIBEK M; ROLOFF T

• Accession codes :

Accession N° : 2001-443133 [48]
Sec. Acc. n° CPI : C2001-134182

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A05-A01E4 A08-D03 A08-M06 A08-R01 A12-B01L F05-B G02-A02G G02-A05F L02-D09 L02-D14E L02-D15D
Derwent Classes : A21 A82 F09 G02 L02

• Update codes :

Basic update code : 2001-48
Equiv. update code : 2001-48; 2002-67; 2003-36

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑯ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑯ **Offenlegungsschrift
DE 199 54 828 A 1**

⑯ Int. Cl.⁷:
C 09 D 163/00
C 08 L 63/00
C 04 B 26/14

⑯ Aktenzeichen: 199 54 828.5
⑯ Anmeldetag: 13. 11. 1999
⑯ Offenlegungstag: 17. 5. 2001

⑯ Anmelder:
Cognis Deutschland GmbH, 40589 Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:
Höfer, Rainer, Dr., 40477 Düsseldorf, DE; Roloff, Thorsten, Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Hrzibek, Martin, 40589 Düsseldorf, DE; Foglianisi, Vincenzo, Milano, IT

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑯ Wässrige Beschichtzungszusammensetzungen
⑯ Die Erfindung betrifft wässrige Beschichtzungszusammensetzungen, enthaltend
A) 5,0 bis 50,0 Gew.-% Epoxidharze, die Umsetzungsprodukte von Bisphenol-A und/oder Bisphenol-F mit Epichlorhydrin darstellen,
B) 5,0 bis 55,0 Gew.-% wasserverdünnbare Epoxidharzhärter,
C) 10,0 bis 80,0 Gew.-% Füllstoffe,
D) 0,1 bis 5,0 Gew.-% Offenzeitzverlängerer auf Wachsbasis,
E) 0,1 bis 5,0 Gew.-% Rheologieadditive,
F) 1,0 bis 20,0 Gew.-% Wasser und
G) 0 bis 70 Gew.-% weitere Zusatzstoffe und/oder Verarbeitungshilfsmittel,
wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis G) 100 Gew.-% ergibt. Diese Zusammensetzungen eignen sich insbesondere zur Verwendung als Ausgleichs- und Dämmassen.

DE 199 54 828 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

- 5 Die Erfindung betrifft wäßrige Beschichtzungszusammensetzungen.

Stand der Technik

Die Verwendung von synthetischen, polymeren Bindemitteln hat lange Tradition in der Bauindustrie. Mit Beginn der 10 industriellen Emulsions-Polymerisation und der damit steigenden Verfügbarkeit stabiler, thermoplastischer Kunstharzdispersionen in den fünfziger Jahren setzte z. B. im Anstrich- und Fassadenputzsektor eine zweigleisige Entwicklung ein. Dispersionsfarben einerseits wurden mit groben Füllstoffen und Sanden gemischt und dickschichtig zur Erzielung spezieller Oberflächenstrukturen aufgetragen. So entstanden die ersten Streichputze, Rollputze und Rillenputze. Andererseits wurden zur Verbesserung der Hafteigenschaften, der Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit und der mechanischen 15 Eigenschaften mineralischen Mörteln elastomere Kunstharzdispersionen zugesetzt. So entstanden die vergüteten Mineralputze und schließlich die reinen Kunstharzputze, die keine chemisch abbindenden Komponenten wie Kalk, Zement oder Wasserglas enthalten.

Auch die Verwendung duroplastischer polymerer Bindemittelsysteme, z. B. in Form von wasserfreien Zweikomponenten-Systemen aus Polyurethan, für die Herstellung schnellabbindender Dämmassen, offenerporiger Formteile und waserdurchlässiger Pflastersteine, ist in DE-A-39 32 406 und DE-A-43 20 118 bereits beschrieben worden. Die Verwendung lösemittelhaltiger und lösemittelfreier, duroplastischer 2-Komponenten-Epoxy-Systeme als technologische Alternative zu 2-Komponenten-Polyurethan-Systemen für flüssige Gießharz-Anwendungen, Bodenausgleichsmassen und Betonschutz-Systeme ist aus der Fachliteratur bekannt (vergl. beispielsweise: E. Foglianisi, R. Grützmacher, R. Höfer, Wo für eignen sich Fußbodenbeschichtungen aus Polyurethan- und Epoxy-Harzen ? Industriebau, Suppl. Industrie-Boden-Technik 43, [2], März/April 1997, Seiten 18–20); hier finden auch bereits wäßrige Systeme Erwähnung.

Wäßrige Epoxy-Systeme sind für die kathodische Elektrotauchlackierung in der Automobilindustrie, aber auch für Dosenlacke und Korrosionsschutzgrundierungen schon längere Zeit bekannt (vergleiche etwa: J. L. Chou, Novel Corrosion-Resistant Waterborne Epoxy Coatings, Polymers Paint Colour Journal, 1994 (Vol. 184), Seiten 413 und 416–417).

Zur Herstellung von Epoxidharz-Emulsionen können prinzipiell die gleichen oberflächenaktiven Verbindungen gewählt werden, die sich bereits für die Herstellung von thermoplastischen Polymerdispersionen nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren bewährt haben und die z. B. in C. Baumann, D. Feustel, U. Held, R. Höfer, Stabilisierungssysteme für die Herstellung von Polymer-Dispersionen, Welt der Farben, 2/1996, Seiten 15–21 beschrieben sind.

Für die praktische Herstellung von Epoxidharz-Sekundäremulsionen sind spezielle, nichtionogener Emulgatoren, z. B. Disponil 23 der Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf/DE kommerziell verfügbar.

Weitere, hochwirksame Emulgatoren werden verfügbar, wenn man die als Epoxidharzhärter bereits bekannten Polyaminoamide von ungesättigten Fettsäuren durch Addition von Essigsäure protoniert und damit in einbaubare, kationische Emulgatoren und Härter umwandelt. Diese kationischen Polyaminoamide sind also gleichzeitig Epoxidharz-Emulgatoren und Epoxidharz-Härter. Ihr Wirkungsmaximum liegt im sauren pH-Bereich. Starke Laugen neutralisieren die kationische Ladung und verringern die Emulgatorwirksamkeit, was z. B. auf stark basischen Zementoberflächen zu rascher Desaktivierung und frühzeitigen Brechen der Emulsion führt, weshalb man, trotz einer gewissen Tendenz zu höherer Wasserempfindlichkeit der gehärteten Filme, bei Grundierungen und Versiegelungen zementgebundener Beläge und bei der Modifizierung von hydraulisch abbindenden Mörteln auf die o. g. nicht-ionogenen und deshalb alkalistabilen Emulgatoren zurückgreift.

45 Beschreibung der Erfindung

Wenngleich, wie oben dargestellt, dem Fachmann sowohl lösemittelhaltige als auch wäßrige Epoxidharze bekannt waren und bereits seit einiger Zeit im Bausektor zu Anstrich- und Beschichtzungszwecken eingesetzt werden, so waren doch hinsichtlich des Einsatzes als Dämm- und Ausgleichsmassen noch Unzulänglichkeiten festzustellen, die darin bestehen, daß die notwendige Kombination von Eigenschaften wie gute Verarbeitbarkeit, Alkalibeständigkeit, Wasserfestigkeit, Frühwasserbeständigkeit, ausreichende Offenzeit und gleichzeitig leichte Erkennbarkeit, wann das Ende der Verarbeitungsfähigkeit erreicht ist, Selbstverlaufseigenschaften, hohe Druckfestigkeit, Lager- und Sedimentationsstabilität bei gleichzeitig hoher Füllstoffbindefähigkeit, öko-/toxikologische Unbedenklichkeit nicht erreicht wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Dämm- und Ausgleichsmassen bereitzustellen, die sich durch verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften gegenüber aus dem Stand der Technik bekannten Systemen auszeichnen.

Unter Ausgleichs- und Dämmassen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere Bodenbeschichtungsmassen auf Basis von Epoxidharzen verstanden, die auf Beton-, Holz- oder andere Untergründe aufgebracht, gut und schnell verlaufen und eine ebene Oberfläche ergeben. Sie leisten ggf. zu Schall- und Wärmeschutz im Sinne der Landesbauordnungen (z. B. "Die neue Bauordnung für Hessen", Hrsg. Hessischer Städte- und Gemeindebund, Kommunale 60 Schriften für Hessen 45, zitiert nach H. Klopfer, Muß man Industriefußböden wärmedämmen ? in Industriefußböden '95, Techn. Akademie Esslingen, Ostfildern, 1995) einen Beitrag. Aus dieser Definition geht hervor, daß Ausgleichs- und Dämmassen zu den Beschichtzungszusammensetzungen zu zählen sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wäßrige Beschichtzungszusammensetzungen enthaltend

- 65 A) 5,0 bis 50,0 Gew.-% Epoxidharze, die Umsetzungsprodukte von Bisphenol-A und/oder Bisphenol-F mit Epichlorhydrin darstellen,
B) 5,0 bis 55,0 Gew.-% wasserlösliche Epoxidharzhärter,
C) 10,0 bis 80,0 Gew.-% Füllstoffe,

DE 199 54 828 A 1

- D) 0,1 bis 5,0 Gew.-% Offenzeitzverlängerer auf Wachsbasis
 E) 0,1 bis 5,0 Gew.-% Rheologieadditive
 F) 1,0 bis 20,0 Gew.-% Wasser und
 G) 0 bis 70 Gew.-% weitere Zusatzstoffe und/oder Verarbeitungshilfsmittel,

5

wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis G) 100 Gew.-% ergibt.

Es sei ausdrücklich angemerkt, daß bezüglich der Komponenten A) bis E) jeweils einzelne Spezies oder Gemische solcher Spezies eingesetzt werden können. Es können also jeweils sowohl ein als auch mehrere Epoxidharze A), Epoxidharzhärter B), Füllstoffe C), Offenzeitzverlängerer D) bzw. Rheologieadditive E) eingesetzt werden.

10

Die Herstellung der Beschichtungszusammensetzungen kann auf jede dem Fachmann bekannte Weise erfolgen. Insbesondere können die Komponenten nacheinander miteinander vermischt werden. Es ist jedoch ebenso möglich, zwei oder mehrere Komponenten zunächst vorzukonfektionieren und in dieser Form mit weiteren Komponenten in Kontakt zu bringen, woraus dann die fertige Beschichtungszusammensetzung resultiert. Diese letztgenannte Variante gilt insbesondere für Komponente F) (= Wasser); Wasser kann auf unterschiedlichste Weise im Zuge der Herstellung der erfundungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen in das Gesamtsystem eingetragen werden; beispielsweise können insbesondere kommerziell verfügbare Verbindungen der Klassen A) bis E) in wäßriger Angebotsform eingesetzt werden. Wasser kann mit anderen Worten sowohl an sich mit den übrigen obligatorisch einzusetzenden Komponenten der Beschichtungszusammensetzung eingetragen werden, es kann jedoch auch in der Weise eingetragen werden, daß man einzelnen oder allen Komponenten A) bis E) in wäßriger Angebotsform einsetzt; auch eine Kombination beider Wege ist möglich.

15

Die Gew.-% -Angaben für die Komponenten A) bis G) beziehen sich im übrigen stets auf den jeweiligen Wirkstoffgehalt. Wenn beispielsweise eine Beschichtungszusammensetzung hergestellt wird, indem ein oder mehrere Komponenten in wäßriger Angebotsform eingesetzt werden, dann ist im Hinblick auf die Charakterisierung der Zusammensetzung der gesamten Beschichtungszusammensetzung für die einzelnen Komponenten jeweils maßgebend, wieviel Wirksubstanz jeweils vorliegt und nicht, ob im Zuge der Herstellung der Beschichtungszusammensetzung bestimmte Komponenten wasserfrei oder wasserhaltig eingesetzt wurden; der Anteil an Komponente F), also Wasser, ergibt sich dementsprechend in jedem Fall als die Summe des in der gesamten Beschichtungszusammensetzung vorhandenen Wassers.

20

Zu Komponente A)

30

Bei Komponente A) der erfundungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen handelt es sich um Epoxidharze, die Umsetzungsprodukte von Bisphenol-A und/oder Bisphenol-F mit Epichlorhydrin darstellen. Derartige Umsetzungsprodukte sind dem Fachmann bekannt. In diesem Zusammenhang sei beispielhaft auf die Publikation Julia Möckel, Udo Fuhrmann, Epoxidharze – Schlüsselwerkstoffe für die moderne Technik, Die Bibliothek der Technik, Band 51, Verlag moderne Industrie, 1990, Seiten 4–7, verwiesen. Dort ist insbesondere erwähnt, daß die gebräuchlichsten Epoxidharze-Kondensationsprodukte von Bisphenol-A und Epichlorhydrin sind, wobei die Länge der bei dieser Reaktion entstehenden Molekülketten abhängt vom eingesetzten Molverhältnis der Ausgangskomponenten und durch den Index n beschrieben wird. Mit steigender Kettenlänge nehmen das Molekulargewicht und gleichzeitig die Viskosität der Verbindungen zu. Unmodifizierte Harze dieses Typs weisen bei $0 > n > 1$ bei 20°C (Raumtemperatur) eine flüssige Konsistenz auf, während n bei den entsprechenden Festharzen 2–13 und mehr beträgt. Auch die entsprechenden Bisphenol-F-Harze sind in dieser Druckschrift genannt.

35

Die flüssigen unmodifizierten Bis-A- bzw. Bis-F-Epoxidharze sind lösungsmittelfrei, leicht verarbeitbar und haben typischerweise Viskositäten im Bereich von 5.000 bis 15.000 mPas, vorzugsweise 5.000 bis 10.000 mPas (die Angaben von Viskositäten bezieht sich hier und im folgenden auf Messungen in Substanz bei 20°C, gemessen mit einem Brookfield Viskosimeter). Sie sind kommerziell verfügbar, z. B. unter der Bezeichnung Chem-Res E 30 (Henkel S.p.A, Mailand/I).

40

Gewünschtenfalls läßt sich die Viskosität solcher Harze durch Zugabe von Reaktivverdünnern weiter erniedrigen, beispielsweise auf 200 mPas. Auch reaktivverdünnte Harze sind kommerziell verfügbar, z. B. unter der Bezeichnung Chem-Res E 97 (Henkel S.p.A, Mailand/I). Im Sinne der vorliegenden Erfindung wären solche reaktivverdünnte Harze Mischungen der Komponenten A) und E), da Reaktivverdünner zu den Rheologieadditiven zu zählen sind.

45

In einer Ausführungsform setzt man als Komponente A) bei 20°C flüssige Epoxidharze des oben genannten Typs (Umsetzungsprodukte von Bisphenol-A und/oder Bisphenol-F mit Epichlorhydrin) ein.

50

Vorzugsweise setzt man als Komponente A) bei 20°C flüssige Umsetzungsprodukte von Bisphenol-A mit Epichlorhydrin ein.

In einer Ausführungsform setzt man Komponente A) in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-% ein.

55

Zu Komponente B)

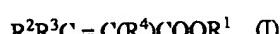
60

Bei Komponente B) der erfundungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen handelt es sich um wasserverdünnbare Epoxidharzhärter. Vorzugsweise werden als Komponente B) Verbindungen eingesetzt, die sich von Addukten auf Basis α,β -ungesättigter Carbonsäureester und Mono-, Di- oder Polyaminopolyalkylenoxid-Verbindungen ableiten. Vorzugsweise werden die Verbindungen B) ausgewählt aus der Gruppe der unten näher beschriebenen Typen B1) bis B3).

Härter vom Typ B1) sind dadurch erhältlich, daß man

(a) ein oder mehrere α,β -ungesättigte Carbonsäureester (I)

65



worin der Rest R¹ ein aromatischer oder aliphatischer Rest mit bis zu 15 Kohlenstoffatomen, die Reste R², R³ und

DE 199 54 828 A 1

R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, verzweigte oder unverzweigte, aliphatische oder aromatische Gruppen mit jeweils bis zu 20 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe -(CH₂)_n-COOR¹, worin R¹ die oben genannte Bedeutung hat und n eine Zahl im Bereich von 0 und 10 ist, bedeuten, in Gegenwart eines Umesterungskatalysators mit
5 (b) ein oder mehreren Hydroxyverbindungen umsetzt, wobei man die Verbindungen (a) und (b) in solchen Mengen einsetzt, daß das Äquivalentverhältnis der Hydroxylgruppen in (b) zu den Estergruppen COOR¹ in den α,β-ungesättigten Carbonsäureestern (a) im Bereich von 1,5 : 1 bis 10 : 1 liegt,

das hierbei erhaltene Zwischenprodukt Z1 mit

- 10 (c) ein oder mehreren Mono-, Di- oder Polyaminopolyalkylenoxid-Verbindungen umsetzt, wobei man ein Äquivalentverhältnis der reaktiven H-Atome an den Aminostickstoffatomen von (c) zu den Estergruppen in der Zwischenverbindung Z1 im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 10 einstellt,
das hierbei erhaltene Zwischenprodukt Z2 anschließend mit
15 (d) ein oder mehreren Polyepoxiden umsetzt, wobei man das Äquivalentverhältnis von Oxiranringen in Polyepoxid (d) zu reaktiven Wasserstoffatomen der gemäß (c) eingesetzten Mono-, Di- oder Polyaminopolyalkylenoxid-Verbindungen auf einen Wert im Bereich von 100 : 1 und 1,5 : 1 einstellt

und das hierbei erhaltene Zwischenprodukt Z3 anschließend mit

- 20 (e) ein oder mehreren primären und/oder sekundären Aminen umsetzt, wobei man das Äquivalentverhältnis von Oxiranringen in Zwischenprodukt Z3 zu den reaktiven H-Atomen an den Aminostickstoffatomen von (e) auf einen Wert im Bereich von 1 : 1,5 bis 1 : 20 einstellt.

25 Die erfundungsgemäßen Härter stellen je nach ihrem Molekulargewicht entweder flüssige oder feste Substanzen dar.
Der Ausdruck "Äquivalentverhältnis" ist dem Fachmann geläufig. Der grundlegende Gedanke hinter dem Begriff des Äquivalents ist der, daß man für jede an einer Reaktion beteiligten Substanz die an der angestrebten Reaktion beteiligten reaktiven Gruppen betrachtet. Durch die Angabe eines Äquivalentverhältnisses drückt man dann aus, in welchem Zahlerverhältnis die Gesamtheit der reaktiven Gruppen der eingesetzten Verbindungen (x) und (y) zueinander stehen. Dabei ist darauf zu achten, daß unter einer reaktiven Gruppe die kleinstmögliche reaktionsfähige Gruppe zu verstehen ist – der Begriff der reaktiven Gruppe ist also nicht deckungsgleich mit dem Begriff der funktionellen Gruppe. Bei H-aciden Verbindungen bedeutet das etwa, daß zwar OH-Gruppen oder NH-Gruppen solche reaktiven Gruppen darstellen, nicht aber NH₂-Gruppen, bei denen zwei reaktive H-Atome am selben Stickstoffatom sitzen. Hier werden sinnvollerweise innerhalb der funktionellen Gruppe NH₂ die beiden Wasserstoffatome als reaktive Gruppe betrachtet, so daß die funktionelle Gruppe NH₂ zwei reaktive Gruppen, nämlich die Wasserstoffatome, aufweist.

30 35 In einer Ausführungsform setzt man die Zwischenverbindung Z1 und die Verbindung (c) in solchen Mengen ein, daß das Äquivalentverhältnis der reaktiven H-Atome an den Aminostickstoffatomen von (c) zu den Estergruppen in der Zwischenverbindung Z1 im Bereich von 4 : 1 bis 1 : 4 und insbesondere von 2,5 : 1 bis 1,5 : 1 liegt.

In einer Ausführungsform stellt man das Äquivalentverhältnis von Oxiranringen in Polyepoxid (d) zu reaktiven Wasserstoffatomen der gemäß (c) eingesetzten Mono-, Di- oder Polyaminopolyalkylenoxid-Verbindungen auf einen Wert im Bereich von 50 : 1 bis 10 : 1 ein.

40 Beispiele für die erfundungsgemäß einzusetzenden α,β-ungesättigten Carbonsäureester (a) der oben genannten Struktur (I) sind Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäurediethylester, Fumarsäuredimethylester, Fumarsäurediethylester, Itaconsäuredimethylester, Itaconsäurediethylester. Besonders bevorzugt sind dabei als Verbindungen (a) Maleinsäuredialkylester, insbesondere Maleinsäurediethylester und Maleinsäuredimethylester.

45 Die Hydroxyverbindungen (b) können aliphatisch oder aromatisch sein. Die Verbindungen (b) sollten inert gegenüber Umesterungskatalysatoren sein.

Beispiele für geeignete aromatische Verbindungen (b) sind: Resorcin, Hydrochinon, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A), Isomerengemische des Dihydroxydiphenylmethans (Bisphenol F), Tetrabrombisphenol A, 4,4'-dihydroxydiphenylcyclohexan, 4,4'-dihydroxy-3,3-dimethylidiphenylpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Dihydroxybenzophenol, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-ether, Bis-(4-hydroxy-phenyl)-sulfon u. a. sowie die Chlorierungs- und Bromierungsprodukte der vorstehend genannten Verbindungen. Bisphenol A ist als aromatische Verbindung (b) bevorzugt.

50 In einer bevorzugten Ausführungsform wählt man die Hydroxyverbindungen (b) aus der Klasse der Fettalkohole, Alkandiolen und Polyetherdiolen. Gewünschtenfalls können diese Verbindungen auch alkoxyliert sein.

Bei den Fettalkoholen handelt es sich um primäre Alkohole mit 6 bis 36 C-Atomen, die gesättigt oder olefinisch ungesättigt sein können. Beispiele für geeignete Fettalkohole sind Hexanol, Heptanol, Octanol, Pelargonalkohol, Decanol, Undecanol, Laurylalkohol, Tridecanol, Myristinalkohol, Pentadecanol, Palmitylalkohol, Heptadecanol, Stearylalkohol, Nonadecanol, Arachidylalkohol, Heneicosanol, Behenylalkohol, Tricosanol, Lignocerylalkohol, 10-Undecanol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Ricinolalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol, Gadoleylalkohol, Arachidonalkohol, Erucaalkohol, Brassidylalkohol.

55 Bei den Alkandiolen handelt es sich um Verbindungen der allgemeinen Struktur HOCH₂-R⁵-CH₂OH, worin der Rest R⁵ ein hydrophober Kohlenwasserstoffrest ist, der gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt sein kann und gegebenenfalls auch aromatische Strukturelemente enthalten kann. Beispiele sind 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol und 1,8-Octandiol, ferner Polyoxytetramethylendiole – auch als Polytetrahydrofurane bekannt – sowie die sogenannten Dimerdirole. Die Dimerdirole sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung ganz besonders bevorzugt.

60 Dimerdirole sind seit langem bekannte und im Handel erhältliche Verbindungen, die beispielsweise durch Reduktion von Dimerfettsäureestern gewonnen werden. Die diesen Dimerfettsäureestern zu Grunde liegenden Dimerfettsäuren sind

Carbonsäuren, die durch Oligomerisierung ungesättigter Carbonsäuren, in der Regel Fettsäuren wie Ölsäure, Linolsäure, Erucasäure und dergleichen, zugänglich sind. Üblicherweise erfolgt die Oligomerisierung bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Katalysators aus etwa Tonerde. Die dabei erhaltenen Substanzen – Dimerfettsäuren technischer Qualität – stellen Gemische dar, wobei die Dimerisierungsprodukte überwiegen. Jedoch sind auch geringe Anteile höherer Oligomerer, insbesondere die Trimerfettsäuren, enthalten. Dimerfettsäuren sind handelsübliche Produkte und werden in verschiedenen Zusammensetzungen und Qualitäten angeboten. Zu Dimerfettsäuren existiert eine reichhaltige Literatur. Beispielhaft seien hier folgende Artikel zitiert: Fette & Öle 26 (1994), Seiten 47–51; Speciality Chemicals 1984 (Mai-Heft), Seiten 17, 18, 22–24. Dimerdiele sind in der Fachwelt gut bekannt. Beispielhaft sei hierzu auf einen jüngeren Artikel verwiesen, in dem unter anderem Herstellung, Struktur und Chemie der Dimerdiele behandelt werden: Fat Sci. Technol. 95 (1993) Nr. 3, Seiten 91–94. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind diejenigen Dimerdiele bevorzugt, die einen Dimergehalt von mindestens 50% und insbesondere 75% aufweisen und bei denen die Zahl der C-Atome pro Dimermolekül überwiegend im Bereich von 36 bis 44 liegt.

Unter Polyetherdiolen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Diole der allgemeinen Struktur $\text{HOCH}_2\text{R}^6\text{-CH}_2\text{OH}$ verstanden, worin der Rest R^6 ein hydrophober Kohlenwasserstoffrest ist, der gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt sein kann und gegebenenfalls auch aromatische Strukturelemente enthalten kann und bei dem zwingend ein oder mehrere CH_2 -Einheiten jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind.

Eine besonders attraktive Klasse von Polyetherdiolen ist durch Alkoxylierung von Alkandiolen wie 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol und 1,8-Octandiol, Polyoxytetramethylendiolen (Polytetrahydrofuranen) und Dimerdiolen zugänglich. Bei der Herstellung dieser alkoxylierten Diole geht man üblicherweise wie folgt vor: In einem ersten Schritt bringt man das gewünschte Diol mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid in Kontakt und setzt dieses Gemisch in Gegenwart eines alkalischen Katalysators und Temperaturen im Bereich von 20 bis 200°C um. Auf diese Weise werden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) an das eingesetzte Diol erhalten. Bei den Additionsprodukten handelt es sich mithin um EO-Addukte oder um PO-Addukte oder um EO/PO-Addukte an das jeweilige Diol; bei den EO/PO-Addukten kann dabei die Anlagerung von EO und PO statistisch oder blockweise erfolgen.

Als Umesterungskatalysatoren kommen für die Umsetzung der Verbindungen (a) und (b) an sich alle dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten Umesterungskatalysatoren in Frage. Beispiele ihr geeignete Katalysatoren sind Natriummethylat, Dibutylzinn diacetat, Tetraisopropylorthotitanat. Die Katalysatoren können nach der Umesterung gewünschtenfalls deaktiviert werden, dies ist jedoch nicht zwingend erforderlich.

Als Aminokomponenten (c) dienen Mono-, Di- oder Polyaaminopolyalkylenoxid-Verbindungen. Darunter ist zu verstehen, daß diese Verbindungen einerseits ein, zwei oder mehrere Amino-Funktionen (NH - bzw. NH_2 -Funktionen), andererseits Alkylenoxid-Bausteine enthalten. Bei den letztgenannten Bausteinchen handelt es sich insbesondere um Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, wobei Ethylenoxid und Propylenoxid besonders bevorzugt sind. Die Verbindungen (c) sind zumindest teilweise bei 20°C in Wasser lösliche Substanzen.

Die Herstellung der Verbindungen (c) ist aus dem Stand der Technik bekannt und schließt die Umsetzung von Hydroxylgruppen-enthaltenden Verbindungen mit Alkylenoxiden ein, nebst anschließender Umwandlung der resultierenden terminalen Hydroxylgruppen in Aminogruppen.

Bezüglich der Umsetzung von Hydroxylgruppen-enthaltenden Verbindungen mit Alkylenoxiden sind die Ethoxylierung und die Propoxylierung von besonderer Bedeutung. Hierbei geht man üblicherweise wie folgt vor: In einem ersten Schritt bringt man die gewünschte Hydroxylgruppen-enthaltenden Verbindungen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid in Kontakt und setzt dieses Gemisch in Gegenwart eines alkalischen Katalysators und Temperaturen im Bereich von 20 bis 200°C um. Auf diese Weise werden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) erhalten. Bei den Additionsprodukten handelt es sich vorzugsweise um EO-Addukte oder um PO-Addukte oder um EO/PO-Addukte an die jeweilige Hydroxylgruppen-enthaltenden Verbindung; bei den EO/PO-Addukten kann dabei die Anlagerung von EO und PO statistisch oder blockweise erfolgen.

In einer Ausführungsform setzt man als Verbindungen (c) Substanzen der allgemeinen Struktur $\text{R}^8\text{-O-R}^9\text{-CH}_2\text{CH}(\text{R}^{10})\text{-NH}_2$ ein. Darin bedeuten:

- R^8 eine einwertige organische Gruppe mit 1–12 C-Atomen, die aliphatisch, cycloaliphatisch oder aromatisch sein kann
- R^9 eine Polyoxyalkylengruppe, die aus 5–200 Polyoxyalkyleneinheiten, insbesondere EO- und/oder PO-Einheiten, aufgebaut ist
- R^{10} Wasserstoff oder ein aliphatischer Rest mit bis zu 4 C-Atomen.

Besonders geeignete Vertreter der Verbindungen (c) sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung die dem Fachmann bekannten "Jeffamine", bei denen es sich um handelsübliche Substanzen handelt. Beispielhaft sei hier "Jeffamin 2070" genannt, das nach Angaben der Firma Texaco durch Umsetzung von Methanol mit Ethylenoxid und Propylenoxid nebst Umwandlung der terminalen Hydroxylgruppen des zunächst erhaltenen Zwischenproduktes in Amingruppen hergestellt wird (vergleiche WO 96/20971, Seite 10, Zeilen 12–15).

Die Verbindungen (c) haben vorzugsweise mittlere Molekulargewichte (Zahlenmittel; Mn) im Bereich von 148 bis 5000, insbesondere zwischen 400 und 2000.

Bei den Epoxidverbindungen (d) handelt es sich um Polyepoxide mit im Mittel mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül. Diese Epoxidverbindungen können dabei sowohl gesättigt als auch ungesättigt sowie aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein und auch Hydroxylgruppen aufweisen. Sie können weiterhin solche Substituenten enthalten, die unter den Mischungs- und Reaktionsbedingungen keine störenden Nebenreaktionen verursachen, beispielsweise Alkyl- oder Arylsubstituenten, Ethergruppierungen und ähnliche. Vorzugsweise handelt es sich bei diesen Epoxidverbindungen um Polyglycidylether auf der Basis von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen Alkoholen, Phenolen Hydrierungsprodukten dieser Phenole und/oder von Novolacken (Umsetzungsprodukte von ein- oder mehr-

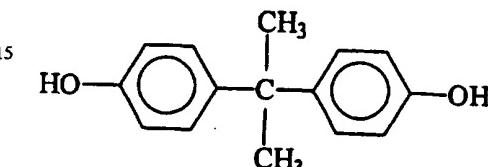
DE 199 54 828 A 1

wehrigen Phenolen mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd in Gegenwart saurer Katalysatoren). Die Epoxidäquivalentgewichte dieser Epoxidverbindungen liegen vorzugsweise zwischen 160 und 500, insbesondere zwischen 170 und 250.

- 5 Das Epoxidäquivalentgewicht einer Substanz ist dabei als diejenige Menge der Substanz (in Gramm) definiert, welche 1 mol Oxiranringe enthält.

Als mehrwertige Phenole kommen vorzugsweise folgende Verbindungen in Frage:

- 10 Resorcin, Hydrochinon, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A), Isomerengemische des Dihydroxydiphenylmethans (Bisphenol F), Tetrabrombisphenol A, 4,4'-dihydroxydiphenylcyclohexan, 4,4'-dihydroxy-3,3-dimethyldiphenylpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Dihydroxy-benzophenol, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-ether, Bis-(4-hydroxy-phenyl)-sulfon u. a. sowie die Chlorierungs- und Bromierungsprodukte der vorstehend genannten Verbindungen; Bisphenol A ist dabei ganz besonderes bevorzugt.



Bisphenol A

- 20 Auch die Polyglycidylether von mehrwertigen Alkoholen sind als Verbindungen (d) geeignet. Als Beispiele derartiger mehrwertiger Alkohole seien Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Polyoxypropylene-glykole ($n = 1-20$), 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin und Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-2,2-propan genannt.

- 25 Es können auch Polyglycidylether von Polycarbonsäuren als Verbindungen (d) verwendet werden, die man durch die Umsetzung von Epichlorhydrin oder ähnlichen Epoxyverbindungen mit einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäure, wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Hexahydrophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und dimerisierte Linolensäure, erhält. Beispiele sind Adipinsäurediglycidylester, Phthalsäurediglycidylester und Hexahydrophthalsäurediglycidylester.
- 30 Eine ausführliche Aufzählung geeigneter Epoxidverbindungen (d) findet sich in:

- A. M. Paquin, Handbuch "Epoxidverbindungen und Epoxidharze", Springer-Verlag, Berlin 1958, Kapitel V, Seiten 308 bis 461; ferner in:
- Lee, Neville "Handbook of Epoxy Resins", 1967, Kapitel 2, Seiten 2-1 bis 2-33.

- 35 Es können auch Mischungen von mehreren Epoxidverbindungen (d) verwendet werden.

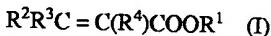
- Als Amine (e) kommen im Rahmen der vorliegenden Erfindung primäre und/oder sekundäre Amine zum Einsatz. Vorzugsweise setzt man als Amine (e) Polyamine mit mindestens zwei Stickstoffatomen und mindestens zwei aktiven Amino-Wasserstoffatomen pro Molekül ein. Es können aliphatische, aromatische, aliphatisch-aromatische, cycloaliphatische und heterocyclische Di- und Polyamine benutzt werden.

- 40 Beispiele für geeignete Amine (e) sind: Polyethylenamine (Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylpentamin, usw.), 1,2-Propylenediamin, 1,3-Propylenediamin, 1,4-Butylenediamin, 1,5-Pentandiamin, 1,3-Pentandiamin, 1,6-Hexandiamin, 3,3,5-Trimethyl-1,6-hexandiamin, 3,5,5-Trimethyl-1,6-hexandiamin, 2-Methyl-1,5-pentandiamin, Bis(3-aminopropyl)amin, N,N'-Bis(3-aminopropyl)-1,2-ethandiamin, N-(3-aminopropyl)-1,2-ethandiamin, 1,2-diaminocyclohexan, 1,3-Diaminocyclohexan, 1,4-Diaminocyclohexan, Aminoethylpiperazine, die Poly(alkylen-oxid)diamine und Triamine (wie z. B. Jeffamine D-230, Jeffamine D-400, Jeffamine D-2000, Jeffamine D-4000, Jeffamine T-403, Jeffamine EDR-148, Jeffamine EDR-192, Jeffamine C-346, Jeffamine ED-600, Jeffamine ED-900, Jeffamine ED-2001), meta-Xylylendiamin, Phenylendiamin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, Toluoldiamin, Isophorondiamin, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 2,4'-Diaminodicyclohexylmethan, die Mischung der über eine Methylenbrücke verknüpften Poly(cyclohexyl-aromischen)amine (auch als MBPCAA bekannt) und Polyaminoamide.

- 45 Des weiteren kommen als Verbindungen (e) auch die Reaktionsprodukte der Umsetzung der gerade genannten Amine mit den oben beschriebenen α,β -ungesättigten Carbonsäureestern (a) in Frage, ferner die Reaktionsprodukte der Umsetzung gerade genannten Amine mit den oben beschriebenen Polyepoxidverbindungen (d).

- 50 Härter vom Typ B2) sind dadurch erhältlich, daß man

- (a) ein oder mehrere α,β -ungesättigte Carbonsäureester (I)



- 60 worin der Rest R^1 ein aromatischer oder aliphatischer Rest mit bis zu 15 Kohlenstoffatomen, die Reste R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, verzweigte oder unverzweigte, aliphatische oder aromatische Gruppen mit jeweils bis zu 20 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe $-(CH_2)_n-COOR^1$, worin R^1 die oben genannte Bedeutung hat und n eine Zahl im Bereich von 0 und 10 ist, bedeuten, mit

- 65 (c) ein oder mehreren Mono-, Di- oder Polyaminopolyalkylenoxid-Verbindungen umsetzt, wobei man die Verbindungen (a) und (c) in solchen Mengen einsetzt, daß das Äquivalentverhältnis der reaktiven H-Atome an den Aminostickstoffatomen von (c) zu der in Bezug auf die in der Formel (I) dargestellte zur Gruppe $COOR^1$ α,β -positivierten C=C-Doppelbindung in den Carbonsäureestern (a) im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 10 liegt,

DE 199 54 828 A 1

das hierbei erhaltene Zwischenprodukt Z4 anschließend mit

- (d) ein oder mehreren Polyepoxiden umsetzt, wobei man das Äquivalentverhältnis von Oxiranringen in Polyepoxid
- (d) zu reaktiven Wasserstoffatomen der gemäß (c) eingesetzten Mono-, Di- oder Polyaminopolyalkylenoxid-Verbindungen auf einen Wert im Bereich von 100 : 1 und 1,5 : 1 einstellt

5

und das hierbei erhaltene Zwischenprodukt Z5 anschließend mit

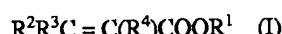
- (e) ein oder mehreren primären und/oder sekundären Aminen umsetzt, wobei man das Äquivalentverhältnis von Oxiranringen in Zwischenprodukt Z5 zu den reaktiven H-Atomen an den Aminostickstoffatomen von (e) auf einen Wert im Bereich von 1 : 1,5 bis 1 : 20 einstellt.

10

Für die Substanzen (a) sowie die Substanzen (c) bis (e) gilt ansonsten das oben – für Härter vom Typ B1) – Gesagte. Härter vom Typ B3) sind dadurch erhältlich, daß man

15

- (a) ein oder mehrere α,β -ungesättigte Carbonsäureester (I)



20

worin der Rest R^1 ein aromatischer oder aliphatischer Rest mit bis zu 15 Kohlenstoffatomen, die Reste R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, verzweigte oder unverzweigte, aliphatische oder aromatische Gruppen mit jeweils bis zu 20 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe $-(CH_2)_n-COOR^1$, worin R^1 die oben genannte Bedeutung hat und n eine Zahl im Bereich von 0 und 10 ist, bedeuten, mit

25

(c) ein oder mehreren Mono-, Di- oder Polyaminopolyalkylenoxid-Verbindungen umsetzt, wobei man die Verbindungen (a) und (c) in solchen Mengen einsetzt, daß das Äquivalentverhältnis der reaktiven H-Atome an den Aminostickstoffatomen von (c) zu der in Bezug auf die in der Formel (I) dargestellte zur Gruppe $COOR^1$ α,β -positivierter C=C-Doppelbindung in den Carbonsäureestern (a) im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 10 liegt,

30

das dabei zunächst erhaltene Zwischenprodukt Z4 anschließend mit

30

- (g) ein oder mehreren Polyhydroxyverbindungen umsetzt, wobei man das Äquivalentverhältnis von Estergruppen in Zwischenverbindung Z4 zu Hydroxygruppen in Polyhydroxyverbindung (g) auf einen Wert im Bereich von 1 : 1,1 bis 1 : 10 einstellt

35

und das hierbei erhaltene Zwischenprodukt Z6 anschließend mit

35

- (d) ein oder mehreren Polyepoxiden umsetzt, wobei man das Äquivalentverhältnis von Oxiranringen in Polyepoxid
- (d) zu Hydroxylgruppen in Zwischenprodukt Z6 auf einen Wert im Bereich von 1,5 : 1 und 6 : 1 einstellt

40

und das hierbei erhaltene Zwischenprodukt Z7 anschließend mit

40

- (e) ein oder mehreren primären und/oder sekundären Aminen umsetzt, wobei man das Äquivalentverhältnis von Oxiranringen in Zwischenprodukt Z7 zu den reaktiven H-Atomen an den Aminostickstoffatomen von (e) auf einen Wert im Bereich von 1 : 1,5 bis 1 : 20 einstellt.

45

Für die Substanzen (a) und die Substanzen (c) bis (e) gilt ansonsten das oben – für Härter vom Typ B1) – Gesagte.

Die Polyhydroxyverbindungen (g) können aliphatisch oder aromatisch sein. In einer Ausführungsform wählt man die Polyhydroxyverbindungen (g) aus der Klasse spezieller aliphatischer Diole und zwar der Alkandiole – insbesondere der Dimerdiole – Polyetherdiole und Polyesterdiole. Für die Alkandiole – einschließlich der Dimerdiole – und die Polyetherdiole gilt das oben – für Härter vom Typ B1) in Bezug auf Komponente (b) – Gesagte. Für die Polyesterdiole gilt folgendes: Unter Polyesterdiolen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Diole der allgemeinen Struktur $HOCH_2-R^7-CH_2OH$ verstanden, worin der Rest R^7 ein hydrophober Kohlenwasserstoffrest ist, der gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt sein kann und gegebenenfalls auch aromatische Strukturelemente enthalten kann und bei dem zwingend ein oder mehrere CH_2 -Einheiten jeweils durch eine COO -Einheit ersetzt sind. Zur Herstellung werden üblicherweise difunktionelle Polyole mit Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden umgesetzt. Häufig verwendete Polyole sind Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol. Übliche Dicarbonsäuren sind Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäureanhydrid. Besonders bevorzugt sind dabei 1,6-Hexandiol-Adipinsäurepolyester.

50

In einer Ausführungsform setzt man Komponente B) in einer Menge von 5 bis 25 Gew.-% ein.

55

Zu Komponente C)

Bei Komponente C) der erfahrungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen handelt es sich um Füllstoffe. Füllstoffe dienen zur Verbesserung der Basisrezeptur sowie zur Erzielung spezieller Oberflächeneffekte.

60

Die Kombination der Füllstoffe hat einen entscheidenden Einfluß auf die Lagerstabilität sowie auf die chemische Beständigkeit der fertigen Beschichtung. Naturgemäß zeigen Calciumcarbonate bei dieser Anwendung geringere chemische Stabilitäten gegen sauer reagierende Chemikalien.

65

Sand, ein wichtiger Füllstoff zur Erzielung der notwendigen Schichtstärken, scheidet aufgrund seiner groben Teilchen-

DE 199 54 828 A 1

struktur, im Vergleich zu herkömmlichen Füllstoffen, als alleiniges Füllmaterial aus. Die Kombination mit anderen inneren Zuschlagsstoffen reduziert dieses Verhalten nur zu einem geringen Anteil, kann das schlechte Absetzverhalten aber nicht kompensieren, wenn gute Applikationseigenschaften gleichzeitig beibehalten werden sollen. Der Einsatz der Füllstoffe ist aber unverzichtbar um besondere Oberflächeneffekte zu erzielen. Der Glanzgrad und der Preis einer Beschichtung sowie die schon erwähnte chemische Beständigkeit sind abhängige Faktoren, die an den Einsatz einer richtigen Füllstoffkombination gebunden sind.

Die zum Einsatz kommenden Füllstoffe sind von unterschiedlicher chemischer Natur. Es können beispielsweise Bariumsulfate, Quarzmehle, Aluminiumsilikate, natürliche oder synthetische Calciumcarbonate, Silikate, Calciumsulfat, Talcum, Kaolin, Glimmer, Feldspat, Metalle und Metalloxide, Aluminiumhydroxid, Ruß, Graphit und weitere, dem Fachmann einschlägig bekannte Füllstoffe eingesetzt werden.

Geeignete Füllstoffe besitzen insbesondere ein spezifisches Gewicht von 2–3 g/cm³, vorzugsweise 2,4–2,7 g/cm³. Die Schüttdichte liegt insbesondere zwischen 0,6–1,0 g/cm³.

Zur Vermeidung von Absetzproblemen und zur Einstellung der wichtigen Verarbeitungsviskosität kommen insbesondere Füllstoff mit Kornverteilungen von 0–100 µm, vorzugsweise 0–50 µm, zum Einsatz. Die Kornverteilung ist eine Verteilungsfunktion der Partikelgrößen. Die Bestimmung erfolgt mittels Partikelgrößenanalyse, die Darstellung in einer Partikelgrößenverteilungskurve (z. B. Kornverteilungskurve durch Siebanalyse nach DIN 66165-1: 1097–04).

Ganz besonders eignen sich als Komponente C) folgende Kombinationen: Quarzsand/Minex S20, Quarzsand/Schwer-spat C14 oder Quarzsand/Calcicoll W7. Bezuglich der Handelsnamen sei auf den Beispielteil verwiesen.

In einer Ausführungsform setzt man Komponente C) in einer Menge von 50 bis 70 Gew.-% ein.

20

Zu Komponente D)

Bei Komponente D) der erfundungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen handelt es sich um sogenannte Offenzeitverlängerer auf Wachsbasis. Derartige Systeme sind dem Fachmann bekannt, (zum Begriff der Wachse siehe zum Beispiel U. Zorll, Hrsg., RÖMPF – Lexikon, Lacke und Druckfarben, S. 615, Georg Thieme Verl., Stuttgart, New York, 1998). Zur Verlängerung der Offenzeit, zur Erhöhung von Geschmeidigkeit und Plastizität der Füll- und Dämmassen werden nämlich bei der Verarbeitung Wachse in Form wässriger Emulsionen oder in fester Angebotsform auf mineralische Trägermaterialien eingesetzt. Dabei sind unter dem Begriff Wachse sowohl die Wachse im engeren Sinne als auch Fettalkohole zu verstehen.

30 In R. Neumann, H.-G. Schulte, R. Höfer, Pulver, das Eigenschaften schafft, Bautenschutz und Bausanierung, Heft 3/1999, S. 22–27 sowie in U. Nagorny, Extension of workability of synthetic resin plasters with additives based on fatty raw materials; ConChem-Journal, Nr. 1/1994, S. 23–26. Sind solche Verarbeitungsadditive auf Wachsbasis eingehend beschrieben. Insbesondere eignen sich pulverförmige Darreichungsformen von Offenzeitverlängerern auf Wachsbasis, insbesondere auf einen festen Träger aufgezogene Fettalkohole mit 16 bis 72 C-Atomen pro Molekül. In diesem Zusammenhang sei ausdrücklich auf die Offenbarung der WO 98/49114 verwiesen.

Besonders geeignete Offenzeitverlängerer auf Wachsbasis sind die kommerziell von der Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf/DE vertriebenen Produkte Loxanol® 842 DP (wässrige Dispersion) und Loxanol® P (wasserfreier, pulverförmiger Feststoff).

In einer Ausführungsform setzt man Komponente D) in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Gew.-% ein.

40

Zu Komponente E)

Bei Komponente E) der erfundungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen handelt es sich um Rheologie additive. Hier lassen sich an sich alle dem Fachmann einschlägig bekannten Rheologie additive einsetzen, vorzugsweise Schichtsilikate oder Poly(meth)acrylate oder Celluloseether oder sogenannte assoziative Verdickungsmittel allein oder in Kombination.

50 Bevorzugt sind Schichtsilikate in Kombination mit hydrophob modifizierten Polyetherurethanen (HEUR) oder hydrophob modifizierten Polyethern (HMPE). Unter hydrophober Modifikation ist dabei zu verstehen, daß hydrophobe Gruppen in den Molekülen der genannten Substanzklassen enthalten sind. Besonders bevorzugte HEUR sind die in G. Schulte, J. Schmitz, R. Höfer, Additive für wässrige Systeme und umweltfreundliche Lacke, Welt der Farben, 28–31 (12/1997) beschriebenen lösemittelfreien HEUR und die in DE-A-42 42 687 beschriebenen pseudoplastischen HEUR.

In einer Ausführungsform setzt man Komponente E) in einer Menge von 0,1 bis 3,0 Gew.-% ein.

55

Zu Komponente F)

Komponente F) der erfundungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen (Wasser) wird vorzugsweise in einer Menge von 1,0 bis 12,0 Gew.-% eingesetzt.

60

Zu Komponente G)

Als Komponente G) der erfundungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen können weitere dem Fachmann bekannte Zusatzstoffe und/oder Verarbeitungshilfsmittel eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Pigmente, Zement, Kies, Entlüfter, Entschäumer, Dispergierhilfsmittel, Antiabsetzmittel, Beschleuniger, freie Amine, Verlaufsadditive, Leitfähigkeitsverbesserer.

65

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der oben beschriebenen Beschichtungszusammensetzungen als Ausgleichs- und Dämmassen, insbesondere im Bausektor. Dabei ist der Einsatz für Fußböden besonders bevorzugt.

DE 199 54 828 A 1

Beispiele

1. Eingesetzte Substanzen

Waterepoxy 751: ein in Wasser gelöstes, isoliertes Amin-Addukt, das zur Härtung von Epoxidharzemulsionen und flüssigen Standard-Epoxidharzen verwendet wird (Henkel KGaA, Düsseldorf/DE) 5
 Minex S20: Nehpehlinsyenit (Quarzwerke GmbH, Frechen/DE)
 Quarzsand H33: Haltener Quarzsand (Quarzwerke GmbH, Frechen/DE)
 Schwerspatmehl C14: Bariumsulfat (Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg/DE)
 Calcicoll W7: natürliches, kristallines Calciumcarbonat (Alpha Calcit Füllstoff GmbH, Köln/DE) 10
 Bentone EW: rheologisches Additiv auf Basis eines hochgereinigten, leicht dispergierbaren Smektiits (Rheox Inc., Hightstown, NY/USA)
 Heucosin Grau (Typ G 3011 N): Pigmentzusammensetzung (Dr. Hans Heubach GmbH, Langelsheim/DE)
 Dowanol TPM: Tripropylenglykolmonomethylether, Isomerengemisch (Reininghaus-Chemie GmbH, Essen/DE) 15
 Loxanol DPN: flüssige Emulsion zur Verlängerung der Offenzeit (Henkel KGaA, Düsseldorf/DE)
 Foamaster 223: Entschäumer für geruchsarme Dispersionsfarben (Henkel KGaA, Düsseldorf/DE)
 Nopco DSX 1550: nichtionogenes Rheologieadditiv für wäßrige Anstrichstoffe; Polyurethanpolymer in Wasser/Butoxydiglykol
 Chem-Res E 30: mittelviskoses, flüssiges Epoxidharz auf Basis von Bisphenol A/F (Henkel KGaA, Düsseldorf/DE). 20

2. Rezepturen

Beispiel 1

Man stellt eine Mischung der in Tabelle 1 genannten Komponenten her, wobei man die genannten Komponenten nacheinander mittels eines Dissolvers zusammenführt. Zu 100 Gewichtsteilen dieser Mischung gibt man 15 Gewichtsteile Chem-Res E 30 (hierbei handelt es sich um Komponente A) der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung. 25

Tabelle 1

Menge [Gew.-%]	Substanz	Komponente
17,9	Waterpoxy 751	B)
41,1	Quarzsand H 33	C)
20,0	Schwerspat C 14	C)
8,5	Heucosin Grau	Pigment
1,1	Foamaster 223	Entschäumer
0,1	Nopco DSX 1550	E)
1,0	Bentone EW (3%-ig)	E)
0,8	Loxanol DPN	D)
0,4	Dowanol TPM	D)
9,1	Wasser	F)

Lediglich der Vollständigkeit halber sei angemerkt, daß die im Gesamtsystem vorhandene Menge Wasser (Komponente F der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung) natürlich nicht allein der in der letzten Spalte der Tabelle 1 angegebenen Menge entspricht, da ein beachtlicher Teil Wasser ja auch über die Komponente B) eingetragen wurde. 60

Beispiel 2

Man stellt eine Mischung der in Tabelle 2 genannten Komponenten her, wobei man die genannten Komponenten nacheinander mittels eines Dissolvers zusammenführt. Zu 100 Gewichtsteilen dieser Mischung gibt man 15 Gewichtsteile Chem-Res E 30 (hierbei handelt es sich um Komponente A) der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung. 65

DE 199 54 828 A 1

Tabelle 2

Menge [Gew.-%]	Substanz	Komponente
17,9	Waterpoxy 751	B)
41,1	Quarzsand H 33	C)
20,0	Minex S 20	C)
8,5	Heucosin Grau	Pigment
1,1	Foamaster 223	Entschäumer
0,1	Nopco DSX 1550	E)
1,0	Bentone EW (3%-ig)	E)
0,8	Loxanol DPN	D)
0,4	Dowanol TPM	D)
9,1	Wasser	F)

Lediglich der Vollständigkeit halber sei angemerkt, daß die im Gesamtsystem vorhandene Menge Wasser (Komponente F der erfundungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung) natürlich nicht allein der in der letzten Spalte der Tabelle 2 angegebenen Menge entspricht, da ein beachtlicher Teil Wasser ja auch über die Komponente B) eingetragen wurde.

Beispiel 3

Man stellt eine Mischung der in Tabelle 3 genannten Komponenten her, wobei man die genannten Komponenten nacheinander mittels eines Dissolvers zusammenröhrt. Zu 100 Gewichtsteilen dieser Mischung gibt man 15 Gewichtsteile Chem-Res E 30 (hierbei handelt es sich um Komponente A) der erfundungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung).

45

50

55

60

65

Tabelle 3

Menge [Gew.-%]	Substanz	Komponente
17,9	Waterpoxy 751	B)
41,1	Quarzsand H 33	C)
20,0	Calcicoll W 7	C)
8,5	Heucosin Grau	Pigment
1,1	Foamaster 223	Entschäumer
0,1	Nopco DSX 1550	E)
1,0	Bentone EW (3%-ig)	E)
0,8	Loxanol DPN	D)
0,4	Dowanol TPM	D)
9,1	Wasser	F)

Lediglich der Vollständigkeit halber sei angemerkt, daß die im Gesamtsystem vorhandene Menge Wasser (Komponente F der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung) natürlich nicht allein der in der letzten Spalte der Tabelle 1 angegebenen Menge entspricht, da ein beachtlicher Teil Wasser ja auch über die Komponente B) eingetragen wurde.

3. Anwendungstechnische Eigenschaften

Die Zusammensetzungen gemäß den obigen Beispielen 1 bis 3 zeichneten sich generell durch folgende anwendungstechnischen Eigenschaften aus:

- es handelt sich um praktisch Lösungsmittel-freie Systeme,
- das Absetzverhalten der eingesetzten Füllstoffe in den Rezepturen ist äußerst gering,
- ein Bodensatz bestehend aus Sand und Füllstoffen kann leicht aufgerührt werden
- die Beschichtungsmassen sind selbstverlaufend
- im Vergleich zu konventionellen Systemen besteht eine verbesserte Chemikalienresistenz
- bei Rezepturen, die Sand als Füllstoff enthalten, können hohe Schichtstärken erreicht werden
- die Beschichtungsmassen können auf einfache Weise mit freien Aminen ohne Verträglichkeitsprobleme zur Erzielung besonderer Eigenschaften gemischt werden.

Patentansprüche

1. Wässrige Beschichtungszusammensetzungen enthaltend
 - A) 5,0 bis 50,0 Gew.-% Epoxidharze, die Umsetzungsprodukte von Bisphenol-A und/oder Bisphenol-F mit Epichlorhydrin darstellen,
 - B) 5,0 bis 55,0 Gew.-% wasserverdünnbare Epoxidharzhärter,
 - C) 10,0 bis 80,0 Gew.-% Füllstoffe,
 - D) 0,1 bis 5,0 Gew.-% Offenzeitzverlängerer auf Wachsbasis
 - E) 0,1 bis 5,0 Gew.-% Rheologieadditive
 - F) 1,0 bis 20,0 Gew.-% Wasser und
 - G) 0 bis 70 Gew.-% weitere Zusatzstoffe und/oder Verarbeitungshilfsmittel,
 wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis G) 100 Gew.-% ergibt.
2. Mittel nach Anspruch 1, wobei man als Komponente A) bei 20°C flüssige Epoxidharze einsetzt.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, wobei man als Komponente A) bei 20°C flüssige Epoxidharze einsetzt, die Umsetzungsprodukte von Bisphenol-A mit Epichlorhydrin sind.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei man Komponente A) in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-% einsetzt.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei man Komponente B) in einer Menge von 5 bis 25 Gew.-% ein-

DE 199 54 828 A 1

setzt.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei man Komponente C) in einer Menge von 50 bis 70 Gew.-% einsetzt.

5 7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei man Komponente D) in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Gew.-% einsetzt.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei man Komponente E) in einer Menge von 0,1 bis 3,0 Gew.-% einsetzt.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei man Komponente F) in einer Menge von 1,0 bis 12,0 Gew.-% einsetzt.

10 10. Verwendung der Beschichtungszusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Ausgleichs- und Dämmassen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

(Translation of WO 01/36550, which claims priority of DE 19954828)

Aqueous Coating Compositions

Field of the Invention

This invention relates to water-based coating compositions.

Prior Art

5 The use of synthetic polymeric binders has long been traditional in the building industry. With the beginning of industrial emulsion polymerization and the increasing availability of stable thermoplastic synthetic resin dispersions in the fifties, a twin-track development program was initiated, for example, in the paint and façade plaster sector. Emulsion
10 paints *on the one hand* were mixed with coarse fillers and sands and applied in thick layers to obtain special surface textures. This gave rise to the first spreading plasters, roller-applied plasters and grooving plasters. *On the other hand*, elastomeric synthetic resin dispersions were added to mineral mortars to improve their adhesion properties, their resistance to
15 moisture and their mechanical properties. This led to improved mineral plasters and finally to pure synthetic resin plasters which do not contain any chemically setting components, such as lime, cement or waterglass.

In addition, the use of thermoset polymeric binder systems, for example in the form of water-free two-component systems of polyurethane,
20 for the production of quick-setting insulating compounds, open-cell moldings and water-permeable paving setts is described in **DE-A-39 32 406** and **DE-A-43 20 118**. The use of solvent-containing and solvent-free thermoset two-component epoxy systems as a technological alternative to two-component polyurethane systems for liquid casting resin applications,
25 floor levelling compounds and concrete protection systems is known from the specialist literature (cf. for example: **E. Foglianisi, R. Grützmacher, R. Höfer, Wofür eignen sich Fußbodenbeschichtungen aus Polyurethan-**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

und Epoxy-Harzen ? Industriebau, Suppl. Industrie-Boden-Technik 43 [2], March/April 1997, pages 18-20); water-based systems are also mentioned here.

Water-based epoxy systems have long been known for cathodic
5 electrodeposition painting in the automotive industry and also for can
lacquers and anti-corrosion primers (cf. for example: J.L. Chou, *Novel
Corrosion-Resistant Waterborne Epoxy Coatings, Polymers Paint
Colour Journal, 1994 (Vol. 184), pages 413 and 416-417*).

In principle, epoxy resin emulsions may be prepared from the same
10 surface-active compounds which have already been successfully used for
the production of thermoplastic polymer dispersions by emulsion
polymerization and which are described, for example, in C. Baumann, D.
Feustel, U. Held, R. Höfer, *Stabilisierungssysteme für die Herstellung
von Polymer-Dispersionen, Welt der Farben, 2/1996, pages 15-21*.

15 Special nonionic emulsifiers, for example Disponil 23, a product of
Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf/DE, are available for the practical
production of epoxy resin secondary emulsions. Other highly effective
emulsifiers can be obtained by protonating the polyaminoamides of
unsaturated fatty acids already known as epoxy resin hardeners by
20 addition of acetic acid and thus converting them into incorporable cationic
emulsifiers and hardeners. Accordingly, these cationic polyaminoamides
are also epoxy resin emulsifiers and epoxy resin hardeners. They develop
their optimum effectiveness in the acidic pH range. Strong alkalis
neutralize the cationic charge and reduce emulsifier activity which, on
25 strongly basic cement surfaces for example, leads to rapid destabilization
and early breaking of the emulsion so that, despite a certain tendency
towards relatively high sensitivity of the hardened films to water, the above-
mentioned nonionic and hence alkali-stable emulsifiers are still used in the
priming and sealing of cement-bonded coatings and in the modification of
30 hydraulically setting mortars.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Description of the Invention

Although, as explained above, both solvent-containing and water-based epoxy resins were known to the expert and had already been used 5 for some time for painting and coating purposes in the building industry, their use as insulating and levelling compounds was still hampered by inadequacies to the extent that the necessary combination of properties, such as good processability, alkali stability, imperviousness to water, early water resistance, adequate open times and, at the same time, easy 10 recognizability of the end of processability, self-levelling behavior, high compressive strength, storage and sedimentation stability coupled with high filler binding capacity and ecotoxicological compatibility, is not achieved.

The problem addressed by the present invention was to provide 15 insulating and levelling compounds which would be distinguished by improved performance properties by comparison with systems known from the prior art.

Levelling and insulating compounds in the context of the present invention are understood in particular to be floor coating compositions 20 based on epoxy resins which, when applied to concrete, wood or other substrates, flow evenly and quickly and produce a smooth surface. They may also contribute to protection against sound and heat as defined in the provincial building codes (for example "**Die neue Bauordnung für Hessen**" published by **Hessischer Städte- und Gemeinebund**, 25 **Kommunale Schriften für Hessen 45**, cited after **H. Klopfer, Muß man Industriefußböden wärmedämmen ? in Industriefußböden '95, Techn. Akademie Esslingen, Ostfildern, 1995**). It is clear from this definition that levelling and insulating compounds count as coating compositions.

The present invention relates to water-based coating compositions 30 containing

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- A) 5.0 to 50.0% by weight epoxy resins in the form of reaction products of bisphenol A and/or bisphenol F with epichlorohydrin,
- B) 5.0 to 55.0% by weight water-dilutable epoxy resin hardeners,
- 5 C) 10.0 to 80.0% by weight fillers,
- D) 0.1 to 5.0% by weight wax-based open-time extenders,
- E) 0.1 to 5.0% by weight rheology additives,
- F) 1.0 to 20.0% by weight water and
- G) 0 to 70% by weight other additives and/or processing aids,

10

the sum of the percentages by weight of components A) to G) coming to 100% by weight.

It is specifically pointed out with regard to components A) to E) that individual species or mixtures thereof may be used. Accordingly, both one 15 and several epoxy resin(s) A), epoxy resin hardener(s) B), filler(s) C), open-time extender(s) D) and rheology additive(s) E) may be used.

The coating compositions may be produced by any method known to the expert. In particular, the components may be successively mixed together. However, two or more components may also first be premixed 20 and then contacted in that form with other components to form the final coating composition. This particular variant applies in particular to component F) (= water). Water may be introduced in various ways into the system as a whole during the production of the coating compositions according to the invention. For example, commercially available 25 compounds of classes A) to E) in particular may be used in water-containing supply forms. In other words, water may either be introduced as such with the other compulsory components of the coating composition or may even be introduced by using individual or all components A) to E) in water-containing supply forms or by a combination of both methods.

30 The percentages by weight for components A) to G) are all based on

THIS PAGE BLANK (USPTO)

the respective active-substance contents. If, for example, a coating composition is prepared by using one or more components in water-containing supply forms, characterization of the composition of the coating composition as a whole is determined by the quantities of individual
5 components - expressed as active substances - present and not by whether certain components were used in water-free or water-containing form during the production of the coating composition. Accordingly, the percentage content of component F), i.e. water, is always expressed as the sum total of water present in the coating composition as a whole.

10

Component A)

Component A) of the coating compositions according to the invention is formed by epoxy resins consisting of reaction products of bisphenol A and/or bisphenol F with epichlorohydrin. Reaction products such as these are known to the expert, cf. **Julia Möckel, Udo Fuhrmann, Epoxidharze - Schlüsselwerkstoffe für die moderne Technik, Die Bibliothek der Technik, Vol. 51, Verlag moderne Industrie, 1990, pages 4-7**. Here, it is mentioned in particular that the most common epoxy resins are condensation products of bisphenol A and epichlorohydrin, the length 15 of the molecule chains formed in that reaction depending upon the molar ratio in which the starting components are used and being described by the index n. The molecular weight and, at the same time, the viscosity of the compounds increase with increasing chain length. Unmodified resins of this type are liquid in consistency at 20°C (room temperature) where 0 > n
20 of the molecule chains formed in that reaction depending upon the molar ratio in which the starting components are used and being described by the index n. The molecular weight and, at the same time, the viscosity of the compounds increase with increasing chain length. Unmodified resins of this type are liquid in consistency at 20°C (room temperature) where 0 > n
25 > 1 whereas n has a value of 2 to 13 or more in the corresponding solid resins. The corresponding bisphenol F resins are also mentioned in this publication.

The liquid unmodified bis-A and bis-F epoxy resins are solvent-free, easy to process and typically have viscosities in the range from 5,000 to
30 15,000 mPas and preferably in the range from 5,000 to 10,000 mPas (both

THIS PAGE BLANK (USPTO)

here and in the following, viscosities are based on measurements at 20°C with a Brookfield viscosimeter). They are commercially available, for example under the name of Chem-Res E 30 (Henkel S.p.A., Milan/It.).

If desired, the viscosity of such resins can be further reduced, for
5 example to 200 mPas, by addition of reactive diluents. Resins diluted by reactive diluents are also commercially available, for example under the name of Chem-Res E 97 (Henkel S.p.A., Milan/It.). In the context of the present invention, such resins would be mixtures of components A) and E) because reactive diluents count as rheology additives.

10 In one embodiment, epoxy resins liquid at 20°C of the type mentioned above (reaction products of bisphenol A and/or bisphenol F with epichlorohydrin) are used as component A).

Reaction products of bisphenol A with epichlorohydrin liquid at 20°C are preferably used as component A).

15 In one embodiment, component A) is used in a quantity of 5 to 30% by weight.

Component B)

20 Component B) of the coating compositions according to the invention is a water-dilutable epoxy resin hardener. Compounds derived from adducts based on α,β-unsaturated carboxylic acid esters and mono-, di- or polyaminopolyalkylene oxide compounds are preferably used as component B). The compounds B) are preferably selected from the group of types B1) to B3) described hereinafter.

25 **Hardeners of the B1) type** are obtainable by

(a) reacting one or more α,β-unsaturated carboxylic acid esters (I)



THIS PAGE BLANK (USPTO)

where R¹ is an aromatic or aliphatic radical containing up to 15 carbon atoms, the substituents R², R³ and R⁴ independently of one another represent hydrogen, branched or unbranched, aliphatic or aromatic groups containing up to 20 carbon atoms or a group -(CH₂)_n-COOR¹, where R¹ is as defined above and n is a number of 0 to 10, in the presence of a transesterification catalyst with

(b) one or more hydroxy compounds, compounds (a) and (b) being used in such quantities that the equivalent ratio of the hydroxyl groups in (b) to the ester groups COOR¹ in the α,β-unsaturated carboxylic acid esters (a) is in the range from 1.5:1 to 10:1,

reacting the intermediate product Z1 obtained with

(c) one or more mono-, di- or polyaminopolyalkylene oxide compounds, an equivalent ratio of the reactive hydrogen atoms at the aminonitrogen atoms of (c) to the ester groups in the intermediate compound Z1 in the range from 10:1 to 1:10 being adjusted,

subsequently reacting the intermediate product Z2 obtained with

(d) one or more polyepoxides, the equivalent ratio of oxirane rings in polyepoxide (d) to reactive hydrogen atoms of the mono-, di- or polyaminopolyalkylene oxide compounds used in (c) being adjusted to a value of 100:1 to 1.5:1,

and subsequently reacting the intermediate product Z3 obtained with

(e) one or more primary and/or secondary amines, the equivalent ratio of oxirane rings in the intermediate product Z3 to the reactive H atoms at the aminonitrogen atoms of (e) being adjusted to a value of 1:1.5 to 1:20.

The hardeners according to the invention are either liquid or solid substances, depending on their molecular weight.

The expression "equivalent ratio" is familiar to the expert. The basic concept behind the notion of the equivalent is that, for every substance

THIS PAGE BLANK (USPS)C

participating in a reaction, the reactive groups involved in the desired reaction are taken into consideration. By indicating an equivalent ratio, it is possible to express the ratio which all the various reactive groups of the compounds (x) and (y) used bear to one another. It is important in this
5 connection to bear in mind that a reactive group is understood to be the smallest possible reactive group, i.e. the notion of the reactive group is not identical with the notion of the functional group. In the case of H-acid compounds, this means for example that, although OH groups or NH groups represent such reactive groups, NH₂ groups with two reactive H
10 atoms positioned at the same nitrogen atom do not. In their case, the two hydrogen atoms within the functional group NH₂ are appropriately regarded as reactive groups so that the functional group NH₂ contains two reactive groups, namely the hydrogen atoms.

In one embodiment, the intermediate compound Z1 and the
15 compound (c) are used in such quantities that the equivalent ratio of reactive hydrogen atoms at the aminonitrogen atoms of (c) to the ester groups in the intermediate compound Z1 is in the range from 4:1 to 1:4 and more particularly in the range from 2.5:1 to 1.5:1.

In another embodiment, the equivalent ratio of oxirane rings in the
20 polyepoxide (d) to reactive hydrogen atoms of the mono-, di- or polyaminopolyalkylene oxide compounds used in (c) is adjusted to a value in the range from 50:1 to 10:1.

Examples of the α,β -unsaturated carboxylic acid esters (a) corresponding to formula (I) to be used in accordance with the invention
25 are methyl acrylate, ethyl acrylate, dimethyl maleate, diethyl maleate, dimethyl fumarate, diethyl fumarate, dimethyl itaconate, diethyl itaconate. Particularly preferred compounds (a) are dialkyl maleates, more particularly diethyl maleate and dimethyl maleate.

The hydroxy compounds (b) may be aliphatic or aromatic. The
30 compounds (b) should be inert to transesterification catalysts.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Examples of suitable **aromatic compounds (b)** are resorcinol, hydroquinone, 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propane (bisphenol A), isomer mixtures of dihydroxydiphenyl methane (bisphenol F), tetrabromobisphenol A, 4,4'-dihydroxydiphenyl cyclohexane, 4,4'-dihydroxy-3,3-dimethyldiphenyl propane, 4,4'-dihydroxydiphenyl, 4,4'-dihydroxybenzophenol, bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethane, bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutane, bis-(4-hydroxyphenyl)-methane, bis-(4-hydroxyphenyl)-ether, bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfone etc. and the chlorination and bromination products of the above-mentioned compounds. Bisphenol A is the preferred aromatic compound (b).

In one preferred embodiment, the hydroxy compounds (b) are selected from the class of fatty alcohols, alkanediols and polyetherdiols. If desired, these compounds may also be alkoxylated.

The **fatty alcohols** are primary alcohols containing 6 to 36 carbon atoms which may be saturated or olefinically unsaturated. Examples of suitable fatty alcohols are hexanol, heptanol, octanol, pelargonyl alcohol, decanol, undecanol, lauryl alcohol, tridecanol, myristyl alcohol, pentadecanol, palmityl alcohol, heptadecanol, stearyl alcohol, nonadecanol, arachidyl alcohol, heneicosanol, behenyl alcohol, tricosanol, lignoceryl alcohol, 10-undecanol, oleyl alcohol, elaidyl alcohol, ricinolyl alcohol, linoleyl alcohol, linolenyl alcohol, gadoleyl alcohol, arachidonyl alcohol, erucyl alcohol, brassidyl alcohol.

The **alkanediols** are compounds corresponding to the general formula $\text{HOCH}_2-\text{R}^5-\text{CH}_2\text{OH}$, where R^5 is a hydrophobic hydrocarbon radical which may be saturated or unsaturated, linear or branched and may also contain aromatic structural elements. Examples are hexane-1,6-diol, heptane-1,7-diol and octane-1,8-diol, polyoxytetramethylenediols - also known as polytetrahydrofurans - and the so-called dimerdiols. Dimer diols are most particularly preferred for the purposes of the present invention.

Dimerdiols are well-known commercially available compounds

PAGE BLANK (USPTO)

which are obtained, for example, by reduction of dimer fatty acid esters. The dimer fatty acids on which these dimer fatty acid esters are based are carboxylic acids which may be obtained by oligomerization of unsaturated carboxylic acids, generally fatty acids, such as oleic acid, linoleic acid, erucic acid and the like. The oligomerization is normally carried out at elevated temperature in the presence of a catalyst, for example of clay. The substances obtained - dimer fatty acids of technical quality - are mixtures in which the dimerization products predominate. However, small amounts of higher oligomers, more particularly the trimer fatty acids, are also present. Dimer fatty acids are commercially available products and are marketed in various compositions and qualities. Abundant literature is available on the subject of dimer fatty acids, cf. for example the following articles: **Fette & Öle 26 (1994), pages 47-51; Speciality Chemicals 1984 (May Number), pages 17, 18, 22-24.** Dimerdiols are well-known among experts, cf. for example a more recent article in which inter alia the production, structure and chemistry of the dimerdiols are discussed: **Fat Sci. Technol. 95 (1993), No. 3, pages 91-94.** According to the invention, preferred dimerdiols are those which have a dimer content of at least 50% and more particularly 75% and in which the number of carbon atoms per dimer molecule is mainly in the range from 36 to 44.

Polyetherdiols in the context of the present invention are diols corresponding to the general formula $\text{HOCH}_2-\text{R}^6-\text{CH}_2\text{OH}$, where R^6 is a hydrophobic hydrocarbon radical which may be saturated or unsaturated, linear or branched and may also contain aromatic structural elements and in which one or more CH_2 units must each be replaced by an oxygen atom.

A particularly attractive class of polyetherdiols can be obtained by alkoxylation of alkanediols, such as ethane-1,2-diol, propane-1,3-diol, propane-1,2-diol, butane-1,4-diol, butane-1,3-diol, pentane-1,5-diol, hexane-1,6-diol, heptane-1,7-diol and octane-1,8-diol, polyoxytetramethylenediols (polytetrahydrofurans) and dimerdiols. The production of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

these alkoxylated diols is normally carried out as follows: in a first step, the required diol is contacted with ethylene oxide and/or propylene oxide and the resulting mixture is reacted in the presence of an alkaline catalyst at temperatures of 20 to 200°C. Addition products of ethylene oxide (EO) and/or propylene oxide (PO) onto the diol used are obtained in this way. The addition products are therefore EO adducts or PO adducts or EO/PO adducts with the particular diol; in the case of the EO/PO adducts, the addition of EO and PO may take place statistically or blockwise.

Suitable **transesterification catalysts** for the reaction of the compounds (a) and (b) are any transesterification catalysts known to the expert from the prior art. Examples of suitable catalysts are sodium methylate, dibutyl tin diacetate, tetraisopropyl orthotitanate. If desired, the catalysts may be deactivated after the transesterification although this is not absolutely essential.

Suitable **amino components (c)** are mono-, di- or polyaminopolyalkylene oxide compounds. By this is meant that these compounds contain, on the one hand, one two or more amino functions (NH or NH₂ functions) and, on the other hand, alkylene oxide units. The alkylene oxide units are, in particular, ethylene oxide, propylene oxide and butylene oxide, ethylene oxide and propylene oxide being particularly preferred. The compounds (c) are substances at least partly soluble in water at 20°C.

The production of the compounds (c) is known from the prior art and comprises the reaction of hydroxyfunctional compounds with alkylene oxides and subsequent conversion of the resulting terminal hydroxyl groups into amino groups.

So far as the reaction of hydroxyfunctional compounds with alkylene oxides is concerned, ethoxylation and propoxylation are of particular importance. The following procedure is usually adopted: in a first step, the required hydroxyfunctional compounds are contacted with ethylene oxide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

and/or propylene oxide and the resulting mixture is reacted in the presence of an alkaline catalyst at temperatures in the range from 20 to 200°C. Addition products of ethylene oxide (EO) and/or propylene oxide (PO) are obtained in this way. The addition products are preferably EO adducts or
5 PO adducts or EO/PO adducts with the particular hydroxyfunctional compound. In the case of the EO/PO adducts, the addition of EO and PO may be carried out statistically or blockwise.

In one embodiment, substances with the general formula R⁸-O-R⁹-CH₂CH(R¹⁰)-NH₂ are used as the compounds (c). In this formula:
10

- R⁸ is a monofunctional organic group containing 1 to 12 carbon atoms which may be aliphatic, cycloaliphatic or aromatic,
- R⁹ is a polyoxyalkylene group made up of 5 to 200 polyoxyalkylene units, more particularly EO and/or PO units,
- 15 • R¹⁰ is hydrogen or an aliphatic radical containing up to 4 carbon atoms.

Particularly suitable representatives of the compounds (c) for the purposes of the present invention are the "Jeffamines" known to the expert which are commercially available substances. One example is "Jeffamine
20 2070" which, according to the manufacturer Texaco, is produced by reacting methanol with ethylene oxide and propylene oxide and then converting the terminal hydroxyl groups of the intermediate product initially obtained into amine groups (cf. WO 96/20971, page 10, lines 12-15).

The compounds (c) preferably have average molecular weights
25 (number average Mn) of 148 to 5,000 and more particularly in the range from 400 to 2,000.

The **epoxy compounds (d)** are polyepoxides containing on average at least two epoxy groups per molecule. These epoxy compounds may be both saturated and unsaturated and aliphatic, cycloaliphatic, aromatic and
30 heterocyclic and may also contain hydroxyl groups. They may also contain

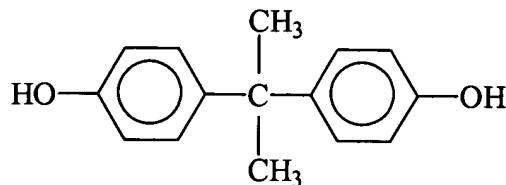
THIS PAGE BLANK (cont.)

substituents which do not cause any troublesome secondary reactions under the mixing and reaction conditions, for example alkyl or aryl substituents, ether groups and the like. These epoxy compounds are preferably polyglycidyl ethers based on polyhydric, preferably dihydric, 5 alcohols, phenols, hydrogenation products of these phenols and/or novolaks (reaction products of mono- or polyhydric phenols with aldehydes, more particularly formaldehyde, in the presence of acidic catalysts). The epoxy equivalent weights of these epoxy compounds are preferably between 160 and 500 and more preferably between 170 and 250. The 10 epoxy equivalent weight of a substance is the quantity of the substance (in grams) which contains 1 mole of oxirane rings. Preferred polyhydric phenols are the following compounds: resorcinol, hydroquinone, 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propane (bisphenol A), isomer mixtures of dihydroxy-diphenyl methane (bisphenol F), tetrabromobisphenol A, 4,4'-dihydroxy-15 diphenyl cyclohexane, 4,4'-dihydroxy-3,3-dimethyldiphenyl propane, 4,4'-dihydroxydiphenyl, 4,4'-dihydroxybenzophenol, bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethane, bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutane, bis-(4-hydroxyphenyl)-methane, bis-(4-hydroxyphenyl)-ether, bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfone etc. and the chlorination and bromination products of the above-mentioned 15 compounds. Bisphenol A is most particularly preferred.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Bisphenol A

5



The polyglycidyl ethers of polyhydric alcohols are also suitable compounds (d). Examples of such polyhydric alcohols are ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, 1,2-propylene glycol, polyoxypropylene glycols (n = 1 - 20), 1,3-propylene glycol, 1,4-butylene glycol, pentane-1,5-diol, hexane-1,6-diol, hexane-1,2,6-triol, glycerol and bis-(4-hydroxy-cyclohexyl)-2,2-propane.

Other suitable compounds (d) are polyglycidyl ethers of polycarboxylic acids obtained by reaction of epichlorohydrin or similar epoxy compounds with an aliphatic, cycloaliphatic or aromatic polycarboxylic acid, such as oxalic acid, succinic acid, adipic acid, glutaric acid, phthalic acid, terephthalic acid, hexahydrophthalic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid and dimerized linolenic acid. Examples are adipic acid diglycidyl ester, phthalic acid diglycidyl ester and hexahydrophthalic acid diglycidyl ester.

A comprehensive list of suitable epoxy compounds (d) can be found in:

- **A.M. Paquin, "Epoxidverbindungen und Epoxidharze", Springer-Verlag, Berlin 1958, Chapter V, pages 308 to 461 and**
- **Lee, Neville "Handbook of Epoxy Resins" 1967, Chapter 2, pages 201 and 2-33.**

Mixtures of several epoxy compounds (d) may also be used, **Amines (e)** suitable for the purposes of the invention are primary and/or secondary amines. Preferred amines (e) are polyamines containing

THIS PAGE BLANK (USPTO)

at least two nitrogen atoms and at least two active aminohydrogen atoms per molecule. Aliphatic, aromatic, aliphatic-aromatic, cycloaliphatic and heterocyclic di- and polyamines may be used.

The following are examples of suitable amines (e): polyethylene amines (ethylene diamine, diethylene triamine, triethylene tetramine, tetraethylene pentamine, etc.), 1,2-propylene diamine, 1,3-propylene diamine, 1,4-butane diamine, 1,5-pentane diamine, 1,3-pentane diamine, 1,6-hexane diamine, 3,3,5-trimethyl-1,6-hexanediamine, 3,5,5-trimethyl-1,6-hexane diamine, 2-methyl-1,5-pentane diamine, bis-(3-aminopropyl)-amine, N,N'-bis-(3-aminopropyl)-1,2-ethane diamine, N-(3-aminopropyl)-1,2-ethane diamine, 1,2-diaminocyclohexane, 1,3-diaminocyclohexane, 1,4-diaminocyclohexane, aminoethyl piperazines, the poly(alkylene oxide)diamines and triamines (such as, for example, Jeffamine D-230, Jeffamine D-400, Jeffamine D-2000, Jeffamine D-4000, Jeffamine T-403, Jeffamine EDR-148, Jeffamine EDR-192, Jeffamine C-346, Jeffamine ED-600, Jeffamine ED-900, Jeffamine ED-2001), meta-xylyene diamine, phenylene diamine, 4,4'-diaminodiphenyl methane, toluene diamine, isophorone diamine, 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexyl methane, 4,4'-diaminodicyclohexylmethane, 2,4'-diaminodicyclohexyl methane, the mixture of poly(cyclohexylaromatic)amines attached by a methylene bridge (also known as MBPCAA) and polyaminoamides.

Other suitable compounds (e) are the reaction products of the amines just mentioned with the above-described α,β -unsaturated carboxylic acid esters (a) and the reaction products of the amines just mentioned with the above-described polyepoxy compounds (d).

Hardeners of the B2) type are obtainable by

- (a) reacting one or more α,β -unsaturated carboxylic acid esters (I):



THIS PAGE BLANK (USPTO)

where R¹ is an aromatic or aliphatic radical containing up to 15 carbon atoms, the substituents R², R³ and R⁴ independently of one another represent hydrogen, branched or unbranched, aliphatic or aromatic groups containing up to 20 carbon atoms or a group - $(\text{CH}_2)_n$ -COOR¹, where R¹ is as defined above and n is a number of 0 to 10, with

- 5 (c) one or more mono-, di- or polyaminopolyalkylene oxide compounds, compounds (a) and (c) being used in such quantities that the equivalent ratio of the reactive hydrogen atoms at the aminonitrogen atoms of (c) to the C=C double bond in the α,β-position to the group COOR¹ shown in formula (I) in the carboxylic acid esters (a) is in the range from 10:1 to 1:10,
- 10 subsequently reacting the intermediate product Z4 obtained with
- (d) one or more polyepoxides, the equivalent ratio of oxirane rings in
- 15 polyepoxide (d) to reactive hydrogen atoms in the mono-, di- or polyaminopolyalkylene oxide compounds (c) being adjusted to a value of 100:1 to 1.5:1,
- and subsequently reacting the intermediate product Z5 obtained with
- (e) one or more primary and/or secondary amines, the equivalent ratio
- 20 of oxirane rings in the intermediate product Z5 to the reactive H atoms at the aminonitrogen atoms of (e) being adjusted to a value of 1:1.5 to 1:20.

The foregoing observations on hardeners of the B1) type otherwise apply to the substances (a) and to the substances (c) to (e).

Hardeners of the B3) type are obtainable by

- 25 (a) reacting one or more α,β-unsaturated carboxylic acid esters (I):
- 30 $\text{R}^2\text{R}^3\text{C}=\text{C}(\text{R}^4)\text{COOR}^1$ (I)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

where R¹ is an aromatic or aliphatic radical containing up to 15 carbon atoms, the substituents R², R³ and R⁴ independently of one another represent hydrogen, branched or unbranched, aliphatic or aromatic groups containing up to 20 carbon atoms or a group -(CH₂)_n-COOR¹, where R¹ is as defined above and n is a number of 0 to 10, with

- 5 (c) one or more mono-, di- or polyaminopolyalkylene oxide compounds, compounds (a) and (c) being used in such quantities that the equivalent ratio of the reactive hydrogen atoms at the aminonitrogen atoms of (c) to the C=C double bond in the α,β-position to the group COOR¹ shown in formula (I) in the carboxylic acid esters (a) is in the range from 10:1 to 1:10,
- 10 subsequently reacting the intermediate product Z4 obtained with
- 15 (g) one or more polyhydroxy compounds, the equivalent ratio of ester groups in the intermediate compound Z4 to hydroxy groups in the polyhydroxy compound (g) being adjusted to a value of 1:1.1 to 1:10,
- and subsequently reacting the intermediate product Z6 obtained with
- 20 (d) one or more polyepoxides, the equivalent ratio of oxirane rings in polyepoxide (d) to hydroxyl groups in the intermediate product Z6 being adjusted to a value of 1.5:1 to 6:1,
- and subsequently reacting the intermediate product Z7 obtained with
- 25 (e) one or more primary and/or secondary amines, the equivalent ratio of oxirane rings in the intermediate product Z7 to the reactive H atoms at the aminonitrogen atoms of (e) being adjusted to a value of 1:1.5 to 1:20.

The foregoing observations on hardeners of the B1) type otherwise apply to the substances (a) and to the substances (c) to (e).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The polyhydroxy compounds (g) may be aliphatic or aromatic. In one embodiment, the polyhydroxy compounds (g) are selected from the class of special aliphatic diols, namely alkanediols, especially dimer diols, polyether diols and polyester diols. The foregoing observations on 5 hardeners of the B1) type in relation to component (b) apply to the alkanediols, including the dimerdiols, and the polyether diols. **Polyesterdiols** in the context of the invention are diols corresponding to the general formula HOCH₂-R⁷-CH₂OH, where R⁷ is a hydrophobic hydrocarbon radical which may be saturated or unsaturated, linear or 10 branched and may also contain aromatic structural elements and in which one or more CH₂ units must each be replaced by a COO unit. They are normally produced by reacting difunctional polyols with dicarboxylic acids or anhydrides thereof. Commonly used polyols are ethylene glycol, propane-1,2-diol, butane-1,4-diol, hexane-1,6-diol. Typical dicarboxylic 15 acids are succinic acid, adipic acid, phthalic anhydride. Hexane-1,6-diol adipic acid polyesters are particularly preferred.

In one embodiment, component B) is used in a quantity of 5 to 25% by weight.

20 Component C)

Component C) of the coating compositions according to the invention is formed by fillers.

The function of fillers is to reduce the cost of the basic formulation and to obtain special surface effects.

25 The combination of fillers has a critical effect on the storage stability and resistance of the final coating to chemicals. Calcium carbonates as fillers do of course show a relatively poor resistance to acidic chemicals. Sand - an important filler for obtaining the necessary layer thicknesses - is unsuitable for use as a sole filler on account of its coarse particle structure 30 by comparison with conventional fillers. Combination with other inert

THIS PAGE BLANK (USPTO)

additives only reduces this behavior to a small extent, but cannot compensate for the poor sedimentation behavior if good application properties are to be retained. However, the use of the fillers is indispensable for obtaining special surface effects. The degree of gloss 5 and the cost of a coating and also its resistance to chemicals as mentioned above are dependent factors which are tied to the use of the correct combination of fillers.

The fillers used differ in their chemical character. For example, barium sulfates, silica flours, aluminium silicates, natural or synthetic 10 calcium carbonates, silicates, calcium sulfate, talcum, kaolin, mica, feldspar, metals and metal oxides, aluminium hydroxide, carbon black, graphite and other fillers known to the expert may be used.

Suitable fillers have a specific gravity of 2 to 3 g/cm³ and preferably 2.4 to 2.7 g/cm³ and a bulk density of, in particular, 0.6 to 1.0 g/cm³.

15 To avoid sedimenting problems and to establish the important processing viscosity, fillers with particle size distributions of 0 to 100 µm and preferably 0 to 50 µm are particularly appropriate. The particle size distribution is a distribution function of the particle size and is determined by particle size analysis and illustrated as a particle size distribution curve 20 (for example particle size distribution curve to DIN 66165-1: 1097-04).

The following combinations are most particularly suitable as component C): silica sand/Minex S 20, silica sand/Schwerspat (heavy spar) C 14 or silica sand/Calcicoll W 7. An explanation of the trade names can be found in the Examples.

25 In one embodiment, component C) is used in a quantity of 50 to 70% by weight.

Component D)

Component D) of the coating compositions according to the 30 invention is formed by wax-based so-called open-time extenders. Systems

THIS PAGE BLANK (USPTO)

such as these are known to the expert (a definition of waxes can be found, for example, in U. Zorll, Ed., RÖMPP - Lexikon, Lacke und Druckfarben, p. 615, Georg Thieme Verl., Stuttgart, New York, 1998). Waxes in the form of aqueous emulsions or in solid supply forms on mineral support
5 materials are used during processing to extend the open time and to increase the flexibility and plasticity of the filling and insulating compounds. The expression "waxes" encompasses both waxes in the narrower sense and fatty alcohols.

Corresponding wax-based processing additives are described in
10 detail in R. Neumann, H.-G. Schulte, R. Höfer, *Pulver, das Eigenschaften schafft*, Bautenschutz und Bausanierung, Heft 3/1999, pp/ 22-27 and in U. Nagorny, *Extension of workability of synthetic resin plasters with additives based on fatty raw materials*; ConChem-Journal, No. 1/1994, pp. 23-26). Powder-form wax-based open-time
15 extenders, more particularly fatty alcohols containing 16 to 72 carbon atoms per molecule on a solid support, are particularly suitable. In this connection, reference is specifically made to the disclosure of WO 98/49114. Particularly suitable wax-based open-time extenders are the products Loxanol® 842 DP (aqueous dispersion) and Loxanol® P (water-free powder-form solid) marketed by Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf/DE.
20

In one embodiment, component D) is used in a quantity of 0.1 to 2.0% by weight.

25 Component E)

Component E) of the coating compositions according to the invention is formed by rheology additives. Any rheology additives known to the expert, preferably layer silicates or poly (meth)acrylates or cellulose ethers or so-called associative thickeners, may be used individually or in
30 combination.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Layer silicates in combination with hydrophobically modified polyether urethanes (HEURs) or hydrophobically modified polyethers (HMPEs) are preferably used. Hydrophobically modified means that hydrophobic groups are present in the molecules of the classes of 5 compounds mentioned. Particularly preferred HEURs are the solventless HEURs described in **G. Schulte, J. Schmitz and R. Höfer, Additive für wässrige Systeme und umweltfreudliche Lacke, Welt der Farben, 28-31 (12/1997)** and the pseudoplastic HEURs described in **DE-A-42 42 687**.

In one embodiment, component E) is used in a quantity of 0.1 to 10 3.0% by weight.

Component F)

Component F) of the coating compositions according to the invention (water) is preferably used in a quantity of 1.0 to 12.0% by weight.

15

Component G)

Other additives and/or processing aids known to the expert may be used as component G) of the coating compositions according to the invention. Examples include pigments, cement, gravel, deaerators, 20 defoamers, dispersion aids, antisedimenting agents, accelerators, free amines, flow control additives, conductivity improvers.

The present invention also relates to the use of the coating compositions described above as levelling and insulating compounds, more 25 particularly in the building industry. The use of the coating compositions for floors is particularly preferred.

Examples

1. Materials used

30 **Waterpoxy 751:** an isolated amine adduct dissolved in water which is

THIS PAGE BLANK (USPTO)

used for hardening epoxy resin emulsions and liquid standard epoxy resins
(Henkel KGaA, Düsseldorf/DE)

Minex S 20: nepheline syenite (Quarzwerke GmbH, Frechen/DE)

Quarzsand H 33: "Haltener" silica sand (Quarzwerke GmbH, Frechen/DE)

5 **Schwerspatmehl C 14:** barium sulfate (Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg/DE)

Calcicoll W7: natural crystalline calcium carbonate (Alpha Calcit Füllstoff GmbH, Cologne/DE)

10 **Bentone EW:** rheology additive based on a highly purified, readily dispersible smectite (Rheox Inc., Hightstown, NY/USA)

Heucosin Grau (type G 3911 N): pigment composition (Dr. Hans Heubach GmbH, Langelsheim/DE)

Dowanol TPM: tripropylene glycol monomethyl ether, isomer mixture (Reininghaus-Chemie GmbH, Essen/DE)

15 **Loxanol DPN:** liquid emulsion for extending open time (Henkel KGaA, Düsseldorf/DE)

Foamaster 223: defoamer for low-odor emulsion paints (Henkel KGaA, Düsseldorf/DE)

20 **Nopco DSX 1550:** nonionic rheology additive for waterborne paints; polyurethane prepolymer in water/butoxydiglycol

Chem-Res E 30: medium-viscosity liquid epoxy resin based on bisphenol A/F (Henkel KGaA, Düsseldorf/DE)

2. Formulations

25 **Example 1**

A mixture of the components listed in Table 1 is prepared by successively stirring the components together using a dissolver. 15 parts by weight of Chem-Res E 30 (component A) of the coating composition according to the invention) are added to 100 parts by weight of this mixture.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Table 1

Quantity [% by weight]	Material	Component
17.9	Waterpoxy 751	B)
41.1	Quarzsand H 33	C)
20.0	Schwerspat C 14	C)
8.5	Heucosin Grau	Pigment
1.1	Foamaster 223	Defoamer
0.1	Nopco DSX 1550	E)
1.0	Bentone EW (3%)	E)
0.8	Loxanol DPN	D)
0.4	Dowanol TPM	D)
9.1	Water	F)

It is pointed out purely in the interests of completeness that the quantity of water (component F of the coating composition according to the invention) present in the system as a whole does not of course correspond solely to the quantity shown in the last column of Table 1 because a considerable amount of water is of course also introduced via component B).

Example 2

A mixture of the components listed in Table 2 is prepared by successively stirring the components together using a dissolver. 15 parts by weight of Chem-Res E 30 (component A) of the coating composition according to the invention) are added to 100 parts by weight of this mixture.

Table 2

Quantity [% by weight]	Material	Component
17.9	Waterpoxy 751	B)
41.1	Quarzsand H 33	C)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

20.0	Minex S 20	C)
8.5	Heucosin Grau	Pigment
1.1	Foamaster 223	Defoamer
0.1	Nopco DSX 1550	E)
1.2	Bentone EW (3%)	E)
0.9	Loxanol DPN	D)
0.4	Dowanol TPM	D)
9.1	Water	F)

It is pointed out purely in the interests of completeness that the quantity of water (component F of the coating composition according to the invention) present in the system as a whole does not of course correspond solely to the quantity shown in the last column of Table 2 because a considerable amount of water is of course also introduced via component B).

Example 3

A mixture of the components listed in Table 3 is prepared by successively stirring the components together using a dissolver. 15 parts by weight of Chem-Res E 30 (component A) of the coating composition according to the invention) are added to the 100 parts by weight of this mixture.

Table 3

Quantity [% by weight]	Material	Component
17.9	Waterpoxy 751	B)
41.1	Quarzsand H 33	C)
20.0	Calcicoll W 7	C)
8.5	Heucosin Grau	Pigment
1.1	Foamaster 223	Defoamer

THIS PAGE BLANK (USPTO)

0.1	Nopco DSX 1550	E)
1.0	Bentone EW (3%)	E)
0.8	Loxanol DPN	D)
0.4	Dowanol TPM	D)
9.1	Water	F)

It is pointed out purely in the interests of completeness that the quantity of water (component F of the coating composition according to the invention) present in the system as a whole does not of course correspond solely to the quantity shown in the last column of Table 3 because a considerable amount of water is of course also introduced via component B).

3. Performance properties

The compositions of Examples 1 to 3 above were generally distinguished by the following performance properties:

- they are substantially solvent-free systems,
- the sedimentation of the fillers used in the formulations is minimal,
- a sediment consisting of sand and fillers can easily be stirred up,
- the coating compositions are self-leveling,
- resistance to chemicals is improved by comparison with conventional systems,
- formulations containing sand as filler can be applied in thick layers,
- the coating compositions can readily be mixed with free amines without compatibility problems for obtaining special properties.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

CLAIMS

1. Water-based coating compositions containing
 - A) 5.0 to 50.0% by weight epoxy resins in the form of reaction products of bisphenol A and/or bisphenol F with epichlorohydrin,
 - 5 B) 5.0 to 55.0% by weight water-dilutable epoxy resin hardeners,
 - C) 10.0 to 80.0% by weight fillers,
 - D) 0.1 to 5.0% by weight wax-based open-time extenders,
 - E) 0.1 to 5.0% by weight rheology additives,
 - 10 F) 1.0 to 20.0% by weight water and
 - G) 0 to 70% by weight other additives and/or processing aids,

the sum of the percentages by weight of components A) to G) coming to 100% by weight.

 - 15 2. Compositions as claimed in claim 1, characterized in that epoxy resins liquid at 20°C are used as component A).
 3. Compositions as claimed in claim 1 or 2, characterized in that epoxy resins liquid at 20°C in the form of reaction products of bisphenol A with epichlorohydrin are used as component A).
 - 20 4. Compositions as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that component A) is used in a quantity of 5 to 30% by weight.
 5. Compositions as claimed in claims 1 to 4, characterized in that component B) is used in a quantity of 5 to 25% by weight.
 6. Compositions as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in 25 that component C) is used in a quantity of 50 to 70% by weight.
 7. Compositions as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that component D) is used in a quantity of 0.1 to 2.0% by weight.
 8. Compositions as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that component E) is used in a quantity of 0.1 to 3.0% by weight.
 - 30 9. Compositions as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in

THIS PAGE BLANK (USPTO)

that component F) is used in a quantity of 1.0 to 12.0% by weight.

10. The use of the coating compositions claimed in any of claims 1 to 9 as levelling and insulating compounds.

THIS PAGE BLANK (USPTO)